TP n°15

Titrages

I - Généralités sur les titrages

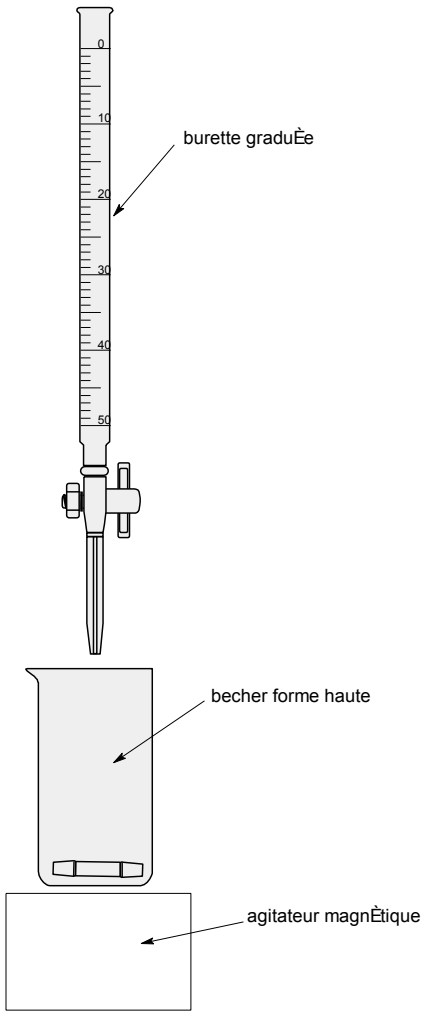
Un **titrage** est une méthode particulière de **dosage** d'une solution aqueuse :

- Le but du **dosage** d'un constituant A dans une solution est de déterminer la concentration de la solution en A (ou plus généralement la quantité de matière de A présente dans un prélèvement).
- Le **titrage** d'un constituant A dans une solution est une méthode de dosage de A basée sur l'introduction d'un volume connu d'un réactif B dans le but de le faire réagir avec A.

Mode opératoire commun à tous les titrages :

1. Au moyen d'une pipette jaugée munie d'une poire propipette, prélever avec grande précision un volume V_0 de solution à doser. Le placer dans un bécher très propre, en général forme haute (s'il y a des électrodes ou la cellule de conductimétrie à introduire).
2. Introduire un barreau aimanté dans le bécher.
3. En fonction de la méthode de suivi utilisée, placer les électrodes appropriées, ou la cellule de conductimétrie, ou quelques gouttes d'indicateur coloré.
4. Remplir la burette graduée de réactif titrant en la plaçant au-dessus d'un bécher « poubelle ». Ajuster le zéro avec précision.
5. Procéder au dosage, sous agitation permanente, en ajoutant progressivement le réactif titrant (volume V variable).

Rappel : S'il est nécessaire de prendre des points très resserrés au voisinage de l'équivalence (saut de potentiel ou de pH à affiner, virage d'un indicateur à repérer à la goutte près…), on a besoin de connaître l'ordre de grandeur du volume à l'équivalence ; il peut être alors nécessaire de réaliser un premier dosage « rapide ».



- La réaction chimique qui se produit lorsqu'on verse le réactif titrant dans la solution à doser s'appelle la **réaction support de titrage**.

Pour donner lieu à un titrage précis, la réaction de titrage est idéalement :

- **quasi-totale**, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre est très grande devant 1 ($K° > 10^4$ est un bon ordre d'idée en général) ;
- **quasi-instantanée**.

> On appelle **équivalence** du dosage le point où le volume de réactif titrant versé est tel que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support de titrage.

Soient A le constituant à doser, n_0 sa quantité à déterminer (ou C_0 la concentration à déterminer et V_0 le volume prélevé).
Soient B le réactif titrant, C sa concentration.
Si la réaction de titrage s'écrit :

$$s_\mathrm{A}\mathrm{A} + s_\mathrm{B}\mathrm{B} \rightarrow \text{produits}$$

…alors le volume $V = V_E$ de réactif titrant versé à l'équivalence (ou **volume équivalent**) est tel que, par **définition** :

$$\boxed{\frac{n_0}{s_\mathrm{A}} = \frac{CV_E}{s_\mathrm{B}}}$$

ou encore :

$$\boxed{\frac{C_0V_0}{s_\mathrm{A}} = \frac{CV_E}{s_\mathrm{B}}}$$

Le titrage repose donc sur la détermination de V_E la plus précise possible, afin d'en déduire C_0 par $C_0 = \frac{s_\mathrm{A}}{s_\mathrm{B}} \times \frac{CV_E}{V_0}$.

Pour accéder à V_E, il existe différentes méthodes :

- l'utilisation d'un indicateur coloré, qui vire à la fin de la réaction de dosage ;
- la pH-métrie ;
- la conductimétrie ;
- la potentiométrie…

Incertitude du titrage :

Comme tout résultat expérimental, la concentration C_0 ainsi déterminée est soumise à des facteurs de variabilités.

L'incertitude d'un titrage peut être estimée de deux manières :

- par une **étude statistique** basée sur l'ensemble des résultats de tous les binômes d'une classe (incertitude de **type A**)

- par une **évaluation par chaque binôme** de l'incertitude de chacune des mesures intervenant dans le titrage et en combinant ces incertitudes par une formule de propagation (incertitude de **type B**)
La valeur de C_0 étant calculée à partir de la concentration C du titrant, du volume V_0 de solution prélevée et de la valeur de V_E estimée par la formule $C_0 = \frac{s_\mathrm{A}}{s_\mathrm{B}} \times \frac{CV_E}{V_0}$, on admet qu'on peut utiliser la formule de propagation des incertitudes suivante :

$$\frac{\delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_E}{V_E}\right)^2}$$

II - Premier exemple : titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

On dispose :

- de deux solutions à titrer de sel de Mohr $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$, **de concentrations inconnues, à déterminer, que l'on notera C_1 et C_2 ;**
- d'une solution titrante de sulfate cérique $Ce(SO_4)_2$, de concentration $C = 0{,}050$ mol·L^{-1} ;
- d'un indicateur coloré redox : l'orthophénantroline ferreuse.

Sécurité :
Les ions Ce^{4+} sont des oxydants puissants. Ils sont donc corrosifs pour la peau et surtout les yeux. Le port des lunettes de sécurité est obligatoire durant tout le titrage.

a) Titrage 1, suivi par potentiométrie, détermination de C_1

- ❑ Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro.
- ❑ Prélever précisément $V_0 = 30{,}0$ mL de la solution de sel de Mohr, et les introduire dans un bécher forme haute. Ajouter deux gouttes de solution d'orthophénantroline ferreuse. Placer un barreau aimanté.
- ❑ Disposer le bécher sur un agitateur magnétique. Construire la pile nécessaire au suivi du titrage par potentiométrie.
- ❑ Ajouter progressivement le réactif titrant, millilitre par millilitre, en relevant la f.é.m. de la pile après chaque ajout. Resserrer les mesures au voisinage de la valeur de V_{E1}, c'est-à-dire lorsqu'un saut de potentiel semble s'amorcer.
  Noter la couleur de l'indicateur coloré tout au long du titrage, ce qui permettra de préparer son utilisation lors du deuxième titrage.
- ❑ Continuer l'ajout jusqu'à environ $2{,}5V_E$. Récupérer le barreau d'agitation à l'aide d'une tige aimantée, puis verser le contenu du becher dans le bidon de récupération. Rincer le becher à l'eau distillée, ainsi que les électrodes et les ranger.

Questions

1) Tracer la courbe $E = f(V)$, où E est le potentiel mesuré pour votre solution aqueuse par rapport à l'ESH (on rappelle $E_{ref} = 0{,}24$ V pour l'ECS).

2) Utiliser la fonction « dériver » pour déterminer avec précision le volume de fin de réaction (approximation expérimentale de V_{E1}). Sur papier millimétré, on peut utiliser la méthode dite « des tangentes parallèles » pour estimer V_{E1}.
Présenter le résultat de V_{E1} avec son incertitude estimée.

3) En déduire la valeur de la concentration C_1 recherchée. Présenter le résultat associé de son incertitude, en expliquant vos calculs.

4) Faire un tableau d'avancement pour la réaction support de titrage en fonction du volume V de titrant versé. En déduire l'allure des courbes d'évolution des quantités de matière au cours du titrage.

5) D'après la question précédente et le diagramme de prédominance, expliquer l'allure de la courbe $E = f(V)$ obtenue. En quels points de ce graphe peut-on mesurer $E°_1$ et $E°_2$, qui sont les potentiels standard des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} respectivement ? Indiquer les valeurs trouvées associées de leur incertitude

6) Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K°$ de la réaction de titrage à partir de $E°_1$ et $E°_2$. Conclure.

7) D'après le tableau ci-dessous et vos observations, justifier le choix de l'orthophénantroline ferreuse comme indicateur coloré pour ce titrage.

Indicateur	Couleur Ox	Couleur Red	$E°$(Ox/Red)
bleu de méthylène	bleu pâle	incolore	0,52
diphénylamine	violet	incolore	0,76
orthophénantroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,06

b) Titrage 2, suivi par colorimétrie, détermination de C_2

L'objectif de ce titrage est de déterminer rapidement et précisément la valeur de la concentration C_2.

- Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro.
- Prélever précisément $V_0 = 30{,}0$ mL de la solution de sel de Mohr, et les introduire dans un becher. Ajouter deux gouttes de solution d'orthophénantroline ferreuse. Placer un barreau aimanté et disposer le bécher sur un agitateur magnétique.
- Ajouter progressivement le réactif titrant. On pourra être rapide au début, puis ralentir lorsqu'un changement de couleur semble s'amorcer. Le virage de l'indicateur doit être déterminé le plus précisément possible.
- Récupérer le barreau d'agitation à l'aide d'une tige aimantée, puis verser le contenu du becher dans le bidon de récupération prévu. Rincer le bécher à l'eau distillée.

Questions

1) Donner la valeur de V_{E2} associée de son incertitude estimée.
2) En déduire la valeur de C_2 avec son incertitude.

III - Deuxième exemple : mesure du degré acétique d'un vinaigre

Objectif :

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant essentiellement de l'acide acétique (acide éthanoïque, CH_3COOH) dissous, ainsi que de nombreux autres solutés en concentration beaucoup plus faible, la composition exacte dépendant du mode d'obtention (vinaigre de cidre, de vin rouge, de vin blanc, d'alcool...).

La teneur en acide acétique (éthanoïque) d'un vinaigre figure sur la bouteille sous forme d'une valeur exprimée en degrés. Il s'agit en fait de la teneur massique en CH_3COOH. Ainsi, un vinaigre à 5° contient 5 g de CH_3COOH dans 100 g de vinaigre.
Cette valeur est généralement exprimée sur la bouteille avec un seul chiffre significatif, ce qui correspond en principe à une incertitude de $\pm 0{,}5$ g... soit 10% pour un vinaigre à 5°.

Votre objectif est de déterminer le degré acétique d'un vinaigre commercial, afin de vérifier la valeur figurant sur la bouteille, et de la connaître avec une meilleure précision.

Sécurité :

On rappelle que les solutions d'acides et de bases sont corrosives. On utilisera obligatoirement des lunettes de sécurité pendant toute la séance.

Nécessité de dilution :

Les titrages ne doivent pas être réalisés avec des solutions trop concentrées, pour différentes raisons :
- en raison du caractère corrosif mentionné ci-dessus, et donc de risques pour la santé en cas de contact avec les yeux, la peau, ou par inhalation de vapeurs ;
- en raison du fait que l'activité des différents solutés n'est plus assimilable à la concentration aux concentrations trop fortes, ce qui rend difficiles l'exploitation de certaines mesures ;
- en raison de la non linéarité entre certaines grandeurs physiques et la concentration (lois de Beer-Lambert en spectrophotométrie, de Kohlrausch en conductimétrie...).

Il n'y a pas de limite précise à ce qu'on appelle une solution trop concentrée. Cela dépend de la nature des espèces concernées, de leur dangerosité, des écarts à l'idéalité qu'elles engendrent...
Le plus souvent, une concentration dépassant 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est trop élevée ; au voisinage de 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ acceptable ; au voisinage de 0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ préférable...
Il ne faut pas non plus travailler avec des solutions trop diluées car la sensibilité aux impuretés devient trop grande.

Travail à réaliser et questions :

- Proposer un protocole pour doser le vinaigre par titrage ; écrire la réaction support de titrage ; définir l'équivalence.
- Faire un tableau d'avancement pour la réaction de titrage avant et après l'équivalence et en déduire l'allure des courbes d'évolution des quantités de matière pendant le titrage.
- Tracer le diagramme de prédominance de l'acide acétique selon le pH. Prévoir l'allure des courbes pH-métriques et conductimétriques attendues lors du titrage.
- En utilisant l'indication figurant sur la bouteille et la concentration de la solution titrante, déterminer la masse de vinaigre à prélever pour obtenir une descente de burette convenable.
- Réaliser le titrage, tracer sur ordinateur vos courbes pH-métriques et conductimétriques, et les exploiter pour obtenir une valeur expérimentale pour V_E et une évaluation type B de son incertitude-type.
- Donner l'expression littérale du degré acétique du vinaigre à partir de V_E et des autres grandeurs nécessaires ; faire l'application numérique et l'assortir d'une évaluation type B de l'incertitude avec la formule de propagation des incertitudes.
- À partir des résultats de tous les binômes du groupe et en supposant l'absence de biais, donner la meilleure valeur possible du degré acétique du vinaigre et l'assortir d'une évaluation type A de l'incertitude élargie, avec un intervalle de confiance de 95%. Comparer avec votre précédent résultat et son incertitude-type.
- En se plaçant en un point particulier du titrage, déterminer graphiquement le pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^-.
- Proposer un indicateur coloré acido-basique qui pourrait convenir pour réaliser rapidement le titrage du vinaigre.

Les données concernant les indicateurs acido-basiques les plus courants sont rassemblées dans le tableau suivant :

Nom	Couleur de la forme acide – basique	pH zone de virage	pK_a
Héliantine	rouge – jaune orangé	3,1 – 4,4	3,7
Rouge de méthyle	rouge – jaune	4,2 – 6,2	5,1
Bleu de bromothymol	jaune – bleu	6,0 – 7,6	7,1
Phénolphtaléine	incolore – rose	8,0 – 9,9	9,6

ANNEXE : Rappels sur le pH et sa mesure

a) Le pH

Par définition :

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\log a_{\left(\mathrm{H}^+_{(aq)}\right)}}$$

Lorsque les solutions sont suffisamment diluées, $a_{\left(\mathrm{H}^+_{(aq)}\right)} = \frac{\left[\mathrm{H}^+_{(aq)}\right]}{c^\circ}$, on peut alors utiliser l'expression approchée : $\mathrm{pH} = -\log \frac{\left[\mathrm{H}^+_{(aq)}\right]}{c^\circ}$.

b) Le pH-mètre

Constitution :

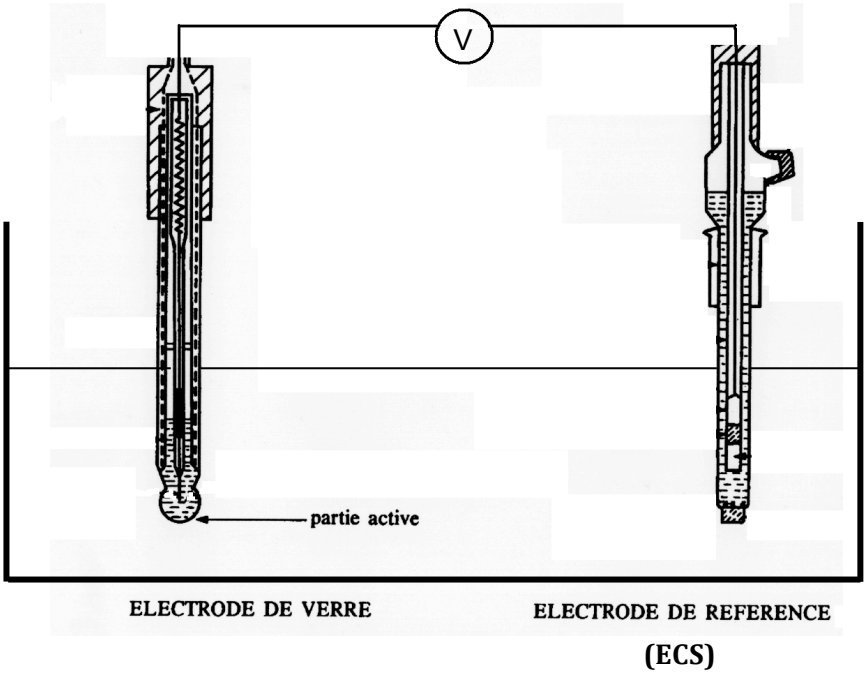
Le pH-mètre est un **voltmètre** mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes :

- une électrode de **référence** (en général l'électrode au calomel saturée) ;
- **l'électrode de verre**, qui est reconnaissable par son extrémité arrondie en verre, qui est la partie active de l'électrode.

*Remarque : Pour un usage plus pratique, il est fréquent que ces deux électrodes soient rapprochées et rassemblées en une « sonde » unique. Cela a en plus l'avantage de les protéger dans un manchon. On parle alors d'électrodes combinées. Il ne faut pas oublier que, même peu visibles, il y a bien toujours **deux** électrodes pour mesurer un pH.*

La ddp mesurée est liée à la polarisation de la fine membrane de verre (partie active) en présence des ions $\mathrm{H}^+_{(aq)}$, selon une relation affine : $U = a + b\mathrm{pH}$.

Les constantes a et b dépendent de la température, de la nature et de l'état des électrodes. On les détermine lors de la procédure **d'étalonnage du pH-mètre**. Comme il y a deux constantes à déterminer, il faut **deux solutions tampon** (de pH connu et invariant) pour cela.



Mode d'emploi :

1. Retirer le capuchon rempli d'eau distillée de l'électrode de verre (sert à maintenir l'hydratation de la membrane de verre quand l'électrode n'est pas utilisée) et le capuchon rempli de solution saturée de KCl de l'ECS.
2. Rincer à l'eau distillée et sécher délicatement les électrodes (à renouveler à chaque fois que l'on passe les électrodes d'une solution à une autre).
3. Étalonner le pH-mètre, d'abord avec la solution tampon de $\mathrm{pH} = 7{,}0$ (standardisation), puis avec la solution tampon de pH voisin de la zone autour de laquelle on souhaite avoir les mesures les plus précises.
4. Introduire les électrodes dans le becher de mesure forme haute en faisant attention à ce que le barreau aimanté ne les heurte pas, notamment l'électrode de verre, la plus fragile.
5. Après le dosage, rincer et sécher les électrodes et replacer délicatement les capuchons.

Précision de la mesure :

- Les pH-mètres utilisés en TP donnent, lorsqu'ils sont correctement étalonnés, une précision de l'ordre de $\delta\mathrm{pH} = \pm 0{,}05$ unités de pH lors d'une mesure unique.
  Par conséquent, le pH est habituellement toujours donné avec 1 chiffre après la virgule.

Notons que le pH étant une échelle logarithmique de la concentration en $\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})}$, la détermination de $\left[\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})}\right]$ par le calcul de $10^{-\mathrm{pH}}$ ne permet pas d'obtenir la concentration à mieux de 10% près à partir d'une mesure expérimentale de pH. La pH-métrie, comme la potentiométrie, n'est pas une méthode précise de détermination des concentrations.

- Dans le cas d'un titrage, les sources de variabilité entre les différents points est moindre ; il y a une composante d'erreur systématique, due notamment à l'étalonnage, constante. Des écarts de quelques centièmes d'unité de pH entre deux points ont donc une signification expérimentale. On conserve donc habituellement 2 chiffres après la virgule quand on relève le pH lors d'un titrage.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°15

Compétences générales		A	B	C	D
Analyser	Proposer une stratégie pour réaliser un dosage et proposer un modèle associé (réaction support de titrage)				
	Justifier ou concevoir un protocole de titrage				
	Évaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et de ses variations				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole de titrage				
	Utiliser (éventuellement avec notice) un matériel de mesure				
	Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales				
Valider	Exploiter des observations, des mesures, en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes				
	Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle				
Communiquer	Présenter les étapes de son travail à l'oral				
	Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
	S'appuyer sur des schémas, des graphes				

Capacités spécifiques	A	B	C	D
Connaître la notion d'incertitude-type				
Évaluer une incertitude-type de type A				
Évaluer une incertitude élargie de type A associée à un intervalle de confiance à 95%				
Évaluer une incertitude-type de type B, utiliser une formule fournie de composition des incertitudes				
Comparer les incertitudes associées à chaque type d'erreur				
Présenter un résultat par une valeur et son incertitude associée				
Mesurer un volume avec la verrerie de précision adaptée				
Mesurer une masse				
Mesurer un potentiel de solution par potentiométrie à intensité nulle				
Mesurer un pH				
Mesurer une conductance ou une conductivité				
Identifier et exploiter la réaction support de titrage				
Définir et repérer l'équivalence d'un titrage				
Recenser les espèces présentes et leur évolution dans le milieu au cours d'un titrage				
Justifier l'allure d'une courbe de suivi de titrage en potentiométrie				
Justifier l'allure d'une courbe de suivi de titrage en pH-métrie				
Justifier l'allure d'une courbe de suivi de titrage en conductimétrie				
Choisir ou justifier l'utilisation d'un indicateur coloré de fin de titrage				
Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique				
Exploiter un titrage pour en déduire la quantité ou le titre d'une espèce dosée				

Note :	